Neue Versuche zum Abbau der Truxillsäuren.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt von

Hans Albert
aus Offenbach a. M.

Rostock
Carl Hinstorffs Hofbuchdruckerei
1929

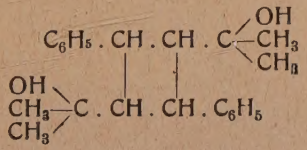
Referent: Professor Dr. Stoermer.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern

Theoretischer Teil.

Da die aus Alkohol durch H_2O-Abspaltung hervorgehenden Olefine durch Ozon zu Ketonen abbaubar sind, so sollte versucht werden, die bisher unbekannten primären Alkohole oder Alkoholsäuren der Truxillsäurereihe zu gewinnen, um an diesen die obige Methode zu verwirklichen. Es wurde daher zunächst durch Vorversuche festgestellt, ob sich die Truxillsäureester nach Bouveault-Blanc[1]) oder Prins[2]) zu diprimären Alkoholen reduzieren ließen. Bei der Bauveault und Blanc'schen Methode wurde die Reduktion des γ-Säurediäthylesters in äthyl- und amylalkoholischer Lösung vorgenommen, doch gelang es nicht, den gewünschten diprimären Alkohol zu erhalten. Schon Wieland[3]) hatte bei dem Versuch, den Ester der Hexahydroorthophthalsäure zum diprimären Carbinol nach der Methode von Bouveault und Blanc zu reduzieren, nur dürftige Ausbeuten erhalten. Bei der Prins'schen Reduktion in ätherischer Lösung wurde γ-Truxilldiäthylester wiedergewonnen und ebenfalls kein Reduktionsprodukt beobachtet. Es wurde nun versucht, den ditertiären Alkohol der γ-Truxillsäure herzustellen. Zu diesem Zweck wurde der Diäthylester der γ-Säure der Grignard'schen Reaktion bei Anwendung der vierfach molekularequivalenten Mengen Magnesiummethyljodid unterworfen. Nach dem bekannten Reaktionsmechanismus sollte also folgender Alkohol zu erhalten sein.



Ein solcher tertiärer Alkohol konnte in Anlehnung an ein Verfahren von Barbier und Locquin[4]) bzw. Bouvet[5]) durch Oxydation zu einem Keton abgebaut werden.

---

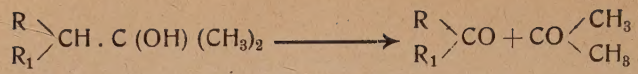
1) Bouveault u. Blanc, C. 1903 II, 418.

2) Prins, C. 1924 I 2, 1773, C. 1923 III, 898—99.

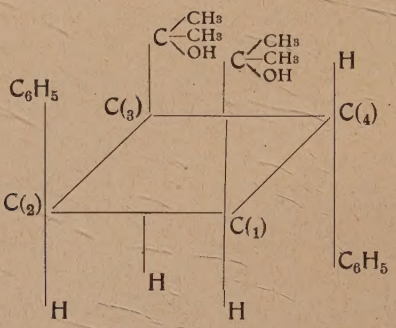
3) Wieland, Schlichting u. Langsdorff (Ztschr. f. physiol. Chemie 161, 74—79, 1926. C 1927 I, 443.

4) Barbier u. Locquin, C. v. 156, 1443 (1913).

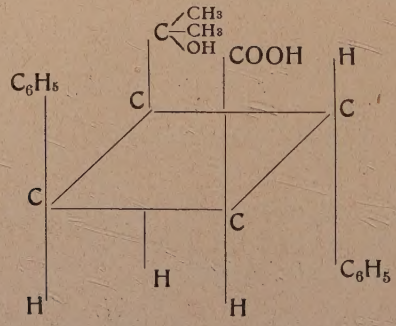
5) Bouvet, Bl. (4) 17, 202 (1915); vgl. Huben-Weyl II, S. 142.



Aus dem folgenden wird hervorgehen, warum dieser Gedanke noch nicht vollständig durchgeführt werden konnte. Die Produkte der Einwirkung von CH_3MgJ enthielten neben einem Lacton (Smp. 148°) den ditertiären Alkohol der γ-Truxillsäure (Smp. 128°), der als 2c,4t-Diphenyl-1c,3c-di-[tert. oxyisopropyl]-cyclobutan bezeichnet wurde. Strukturell sieht der Körper folgendermaßen aus:

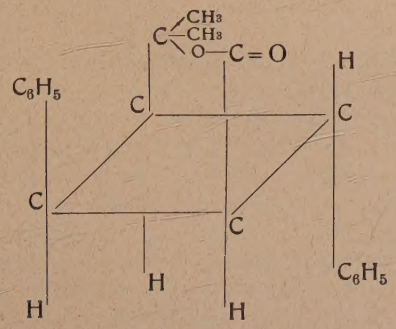


Daneben war ein verseifbarer Ester entstanden, der nach Verseifen und Ansäuern der alkalischen Lösung einen Körper mit dem Smp. 198° gab. Er wurde als eine Oxysäure erkannt und als 2c,4t-Diphenyl-3c[tert. oxyisopropyl]-cyclobutan-1c-carbonsäure bezeichnet. Ihre Struktur wäre:



Es war also die zweite Estergruppe des γ-Säurediäthylesters nur zum Teil durch Magnesiumjodmethyl angegriffen und dadurch die Bildung dieser Oxysäure ermöglicht. Durch Variieren der Versuchsbedingungen bei der Grignardschen Reaktion wurden erhöhte Ausbeuten an Lacton und Diol bzw. an Oxysäure erzielt. Längeres

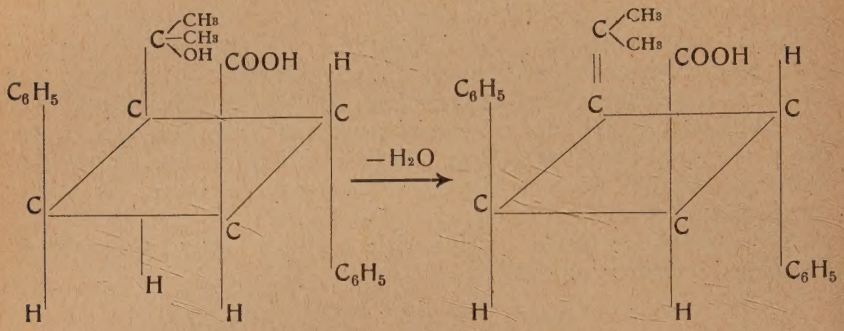
Erhitzen auf dem Wasserbade nach dem Zugeben der Grignardschen Lösung zum Diäthylester vervollständigte die Umsetzung der beiden $COOC_2H_5$-Gruppen, während bei kürzerem Erhitzen die Ausbeute an Oxysäure erhöht wurde. Daneben wurde noch nach dem Verseifen und Ansäuern der alkalischen Lösung γ-Säure, später auch etwas einer ungesättigten Säure gefunden. Das aus der ätherischen Lösung zuerst ausgefallene Produkt mit dem Smp. 148° war ein Lacton. Bei seiner Verseifung wurde eine Säure gewonnen, die bereits als Oxysäure (Smp. 198°) identifiziert war. Es wurde nun versucht, aus der Oxysäure das Lacton zu gewinnen. Es gelang durch Erhitzen der Oxysäure im Trockenschrank auf 210°. Auf anderem Wege wurde das Lacton nicht erhalten. Dem Lacton wurde folgende Struktur zuerteilt:



Dieses δ-Lacton wurde als Lacton der 2c,4t-Diphenyl-3c[tert. oxyisopropyl]-cyclobutan-1c-carbonsäure bezeichnet. Da die Anwesenheit noch unveränderter γ-Truxillsäure die Reindarstellung der Oxysäure (Smp. 198°) wesentlich erschwerte, wurde das Gemisch der Oxysäure und der γ-Säure auf 210° erhitzt, um auf diese Weise die Oxysäure in das zugehörige Lacton überzuführen und es dann von der noch anwesenden γ-Truxillsäure durch Soda zu trennen. Bei der Behandlung des auf 210° erhitzten braunen Produktes mit 10 %iger Sodalösung schied sich ein schwer lösliches Natriumsalz aus, das sich als Natriumsalz einer ungesättigten Säure erwies. Neben γ-Truxillsäure war noch α-Truxillsäure entstanden, die sich aus der γ-Truxillsäure bei der hohen Temperatur von 210° gebildet hatte[6]). Auch etwas Lacton (Smp. 148°) hatte sich gebildet. Die Analyse der ungesättigten Säure ergab dieselben Werte wie die des Lactons vom Smp. 148°. Da der Körper nun eine Carboxylgruppe enthielt, lag die Annahme nahe, daß in der Oxysäure das OH der 3c[tert. Oxyisopropyl]-Gruppe mit dem benach-

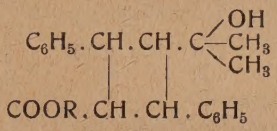
6) Liebermann, B. 22, 2244 (1889).

barten Wasserstoffatom der CH-Gruppe ausgetreten war und auf diese Weise eine ungesättigte Säure entstanden war:

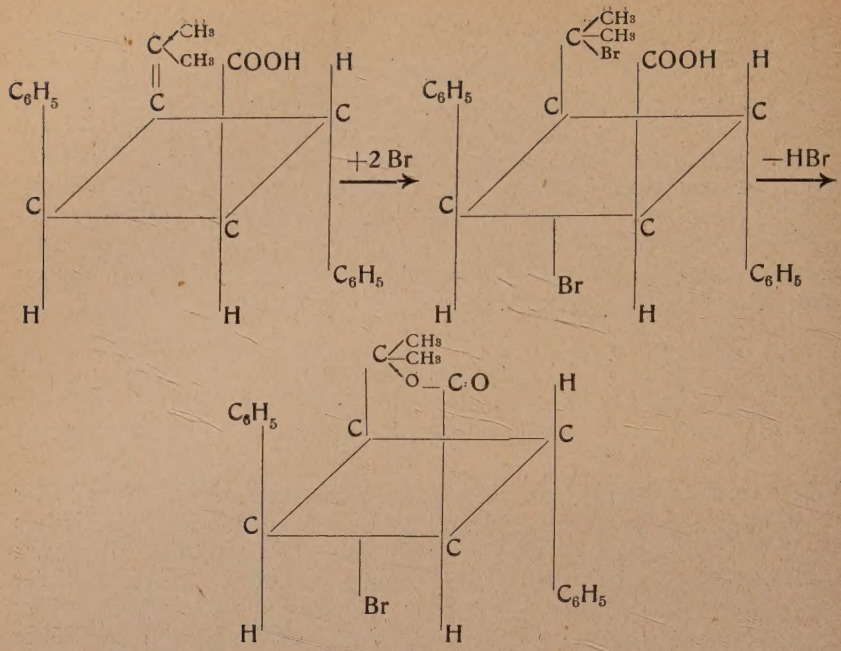


Möglich wäre auch eine H_2O-Abspaltung durch Austritt der OH-Gruppe mit einem H einer CH_3-Gruppe, doch wurde diese Annahme für weniger wahrscheinlich gehalten. Auch ist noch ein H_2O-Austritt unter Verlagerung der Doppelbindung in den Ring denkbar. Die ungesättigte Säure wurde als 2c,4t-Diphenyl-3c-isopropylen-cyclobutan-1c-carbonsäure bezeichnet. In der Annahme, daß sich diese ungesättigte Säure nur in Gegenwart der γ-Truxillsäure aus der Oxysäure bildete, wurde die Oxysäure mit der $^1/_1$, $^1/_2$, $^1/_4$ molekularäquivalenten Menge γ-Truxillsäure auf 210° erhitzt. Es entstand bei allen Versuchen neben Lacton nur etwas ungesättigte Säure. In der Sodalösung wurde α-Truxillsäure gefunden (s. oben). Es ist wohl als sicher anzunehmen, daß die Bildung der ungesättigten Säure über das Lacton der Oxysäure erfolgt. Um festzustellen, ob auch eine andere, höher schmelzende Säure eine Umwandlung der Oxysäure in ungesättigte Säure bewirken könnte, wurde Naphthalinsulfosäure anstelle von γ-Truxillsäure genommen, doch fand sich keine ungesättigte Säure vor. Erst bei mehrstündigem Erhitzen von molekularäquivalenten Mengen γ-Truxill- und Oxysäure in 99 %iger Essigsäure unter Druck gelang es, die Ausbeuten an ungesättigter Säure zu erhöhen. Schließlich wurde durch 7—8 stündiges Erhitzen von Oxysäure allein mit 99 %iger Essigsäure im geschlossenen Rohr eine 70—75 %ige Ausbeute an ungesättigter Säure erzielt. Anscheinend ist zur Erzielung solcher Ausbeuten an ungesättigter Säure die Gegenwart bestimmter Säure notwendig, denn die Oxysäure allein im Trockenschrank oder in Benzollösung in geschlossenem Rohr erhitzt, bewirkt nur geringe Ausbeute an ungesättigter Säure. Hauptsächlich findet sich dann Lacton vor. Man darf annehmen, daß die Anwesenheit bestimmter Säuren die Bildung der ungesättigten Säure aus dem ursprünglich gebildeten Lacton wesentlich begünstigt. Für diese Annahme spricht auch, daß es gelang, aus dem Lacton

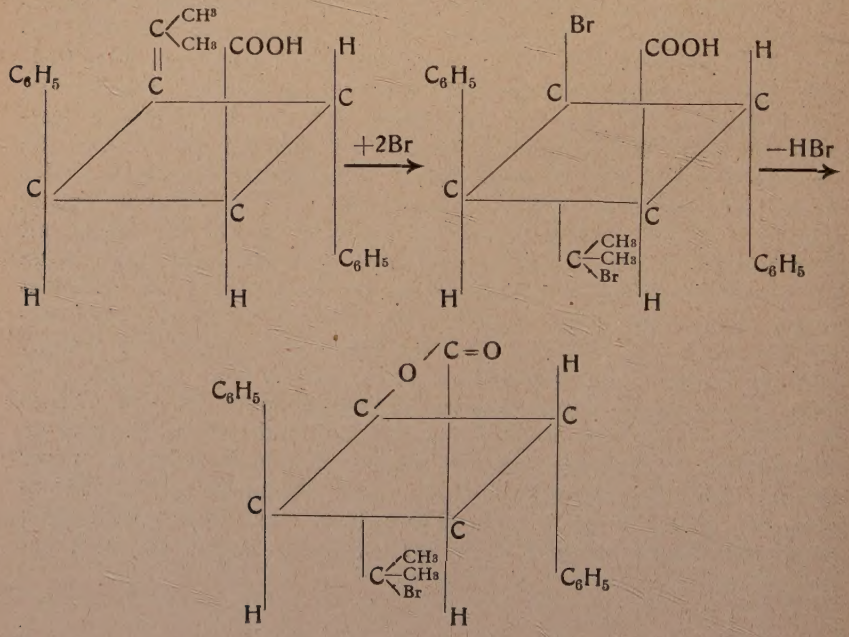
die ungesättigte Säure zu gewinnen, indem das Lacton einige Stunden mit 99 %iger Essigsäure in geschlossenem Rohr erhitzt wurde. Da die Konstitutionsaufklärung dieser ungesättigten Säure von großer Wichtigkeit war, zu ihrer Bildung aber immer nur geringe Mengen an Oxysäure zur Verfügung standen, mußte versucht werden, die Ausbeute der aus dem Diäthylester der γ-Truxillsäure in nur beschränktem Maße entstehenden Oxysäure wesentlich zu erhöhen. Es gelang dies, indem von dem Halbester der γ-Truxillsäure ausgegangen wurde. Dieser wurde mit der dreifachen molekularäquivalenten Menge Magnesiumjodmethyl behandelt, wobei sich in guter Ausbeute der Oxyester:



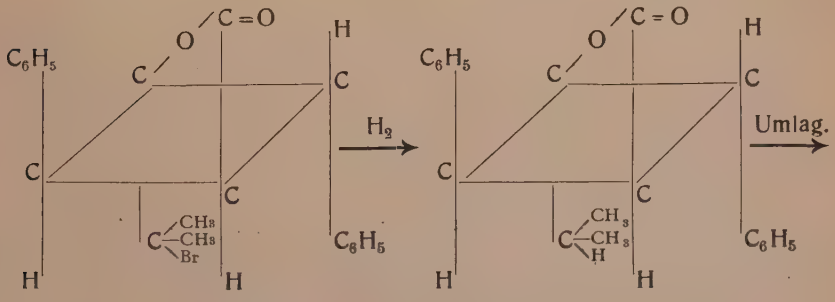
bildet. Die Ausbeute an Oxysäure betrug 65—70 %. Neben der Oxysäure war nach dem Verseifen des öligen Reaktionsgemisches noch 5—6 % Diol und ein Gemisch von γ-Truxillsäure, Oxysäure und etwas ungesättigter Säure erhalten worden. Letztere bildet sich anscheinend schon durch die H_2O-abspaltende Wirkung des Magnesiumjodmethyls aus der Oxysäure. Die ungesättigte Säure bildete nun den Gegenstand weiterer ausgedehnter Versuche. Bei der Bromierung der ungesättigten Säure wurde die molekularäquivalente Menge Brom verbraucht, was das Vorliegen einer Doppelbindung bestätigte. Das hierbei erhaltene ölige Substanzgemisch wurde bei den ersten Bromierungen mit Alkohol behandelt. Es schied sich dabei ein kristalliner Körper vom Smp. 157° aus, der die Eigenschaften eines bromierten Lactons besaß. Aus dem Filtrat wurde ein Oel gewonnen, das auf keine Weise festzuhalten war. Wahrscheinlich handelt es sich bei diesem Oel um eine ätherartige Verbindung, indem die labilen Bromatome des bromierten Reaktionsproduktes durch die O-C_2H_5-Gruppe ersetzt worden sind. Versuche, die Aethoxygruppe durch Behandeln mit HBr wieder durch Brom zu ersetzen, schlugen fehl. Es wurde infolge dieser leichten Ersetzbarkeit der Bromatome das Bromierungsprodukt mit einem indifferenten Lösungsmittel (Ligroin) behandelt. Man erhielt dabei dasselbe feste Bromlacton wie vorher, das mit kalter Soda behandelt wurde, um es von den nebenher entstandenen bromhaltigen sauren Bestandteilen zu trennen. Dieses Bromlacton ist gegen Sodalösung, Alkohol und andere Reagenzien entschieden beständiger als die neben ihm entstandenen später untersuchten Bromierungsprodukte. Die Entstehung des Bromlactons aus der ungesättigten Säure bzw. aus dem ursprünglich gebildeten Dibromprodukt kann auf zweifache Weise vor sich gegangen sein:



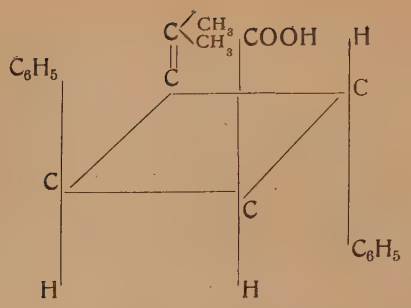
Einmal ist das Bromatom der 3c[tert. Bromisopropyl]-Gruppe mit dem H der Carboxylgruppe unter Bildung eines δ-Bromlactons ausgetreten. Oder:



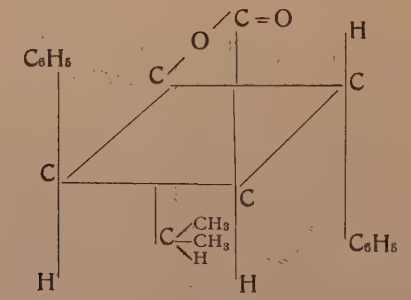
es ist das 3c-Bromatom mit dem H der Carboxylgruppe unter Bildung eines γ-Bromlactons ausgetreten. Im zweiten Fall wäre demnach eine Umlagerung der 3c[tert. Bromisopropyl]-gruppe in 3t-Stellung eingetreten. Bei Annahme eines bromierten γ-Lactons kann dieses als Lacton der 2c,4t-Diphenyl-3c-oxy-3t[tert. bromisopropyl]-cyclobutan-1c-carbonsäure bezeichnet werden. Für die Annahme, daß es sich im vorliegenden Bromlacton um ein bromiertes γ-Lacton handelt, spricht die Tatsache, daß im allgemeinen γ-Halogensäuren leichter eine Lactonbildung eingehen als die δ-Halogensäuren. Doch ein bestimmter Beweis für das Vorliegen eines γ-Lactons konnte nur dadurch erbracht werden, wenn es gelang, das Bromatom der [tert. Isopropyl]-Gruppe durch Wasserstoff zu ersetzen. Es dürfte sich dann nicht das früher schon aus der Oxysäure entstandene δ-Lacton bilden, sondern ein γ-Lacton, das natürlich andere Eigenschaften als das δ-Lacton besitzen müßte. Das Bromlacton wurde daher verschiedenen Reduktionsmethoden unterworfen. Zunächst wurde zur Dehalogenierung die Methode von Busch und Stöve[7]) angewandt, als Katalysator wurde Palladium-Calciumcarbonat genommen. Die Zugabe von alkoholischem Kali wurde natürlich vermieden, wodurch ja das Bromatom durch die OH-Gruppe ersetzt und außerdem Verseifung eintreten würde. Es wurde aber das Bromlacton unverändert zurückgewonnen. Weiterhin wurde mit Zinkstaub-Essigsäure, Zinkstaub-Essigsäureanhydrid, in Gegenwart von Platinchlorid als Katalysator, reduziert. Diesmal bildete sich neben unverändertem Bromlacton noch ungesättigte Säure (Smp. 143°). Auch mit Aluminiumamalgam konnte trotz 2—3tägigem Einwirken des Reduktionsmittels kein bromfreies Lacton erhalten werden. Auch hier entstand ungesättigte Säure und unverändertes Bromlacton. Die Annahme liegt nahe, daß das intermediär gebildete bromfreie Lacton sich sofort in die ungesättigte Säure umlagert:



7) Busch u. Stöve, B. 49, 1063 (1916), Houben-Weyl II, 360.

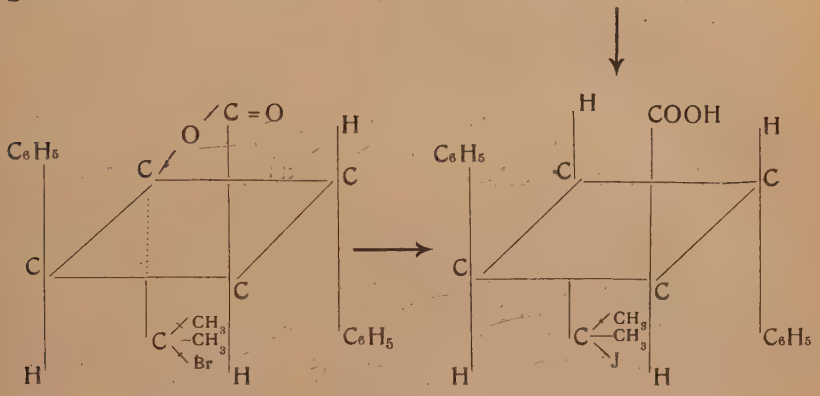


Früher bereits wurde festgestellt, daß die ungesättigte Säure aus dem δ-Lacton in Gegenwart von Säuren in größeren Mengen erhalten wird. Es ist auffällig, daß auch in neutraler Lösung wie bei der Reduktion mit Aluminiumamalgam das intermediär gebildete Lacton sofort in ungesättigte Säure übergeht. Da die Reduktion des δ-Chlorvalerolactons zu Valerolacton [8]) mit Hilfe von HJ und rotem Phosphor gelungen war, wurde das Bromlacton mit diesem Reduktionsmittel behandelt. Tatsächlich erhielt man nach der Behandlung des öligen Reaktionsgemisches mit Sodalösung und nach dem Ausäthern der alkalischen Lösung ein bromfreies Lacton mit dem Smp. 161—162°, das nicht identisch mit dem δ-Lacton (Smp. 148°) war. Bei dem Versuch, die zugehörige Oxysäure aus dem Lacton zu gewinnen, wurde das Lacton sofort wieder zurückerhalten. Die Analyse dieses Lactons gab einen zu niedrigen C-Gehalt, der dadurch erklärt werden kann, daß das Lacton nicht völlig rein war und noch Spuren nicht völlig umgesetzten Bromlactons enthalten konnte. Leider war die Ausbeute an Lacton zu gering, um es noch weiter zu untersuchen. Die Frage muß daher offen gelassen werden, ob es sich in dem bei der Reduktion des Bromlactons mit HJ und rotem Phosphor erhaltenen bromfreien Lacton tatsächlich um das erwartete γ-Lacton handelt. Strukturell müßte das angenommene bromfreie γ-Lacton folgendermaßen aussehen:

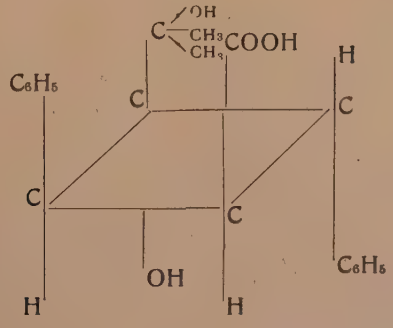


8) Leuchs, B. 42, 1238 (1909).

Es könnte dann als Lacton der 2c,4t-Diphenyl-3c-oxy-3t-[tert. isopropyl]-cyclobutan-1c-carbonsäure bezeichnet werden. Denkbar ist es auch, daß bei dem Reduktionsverfahren mit HJ eine Ringsprengung stattgefunden hat. Neben dem bromfreien Lacton entstand noch eine gesättigte halogenhaltige Säure mit dem Smp. 210—211 °, deren Analysenbefund auf eine Molekularformel von 420 ($C_{20}H_{21}O_2J$) deuteten. Man könnte der Säure folgende Struktur geben:

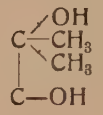


Es wird dabei angenommen, daß durch die Einwirkung der HJ das Bromatom durch Jod ersetzt ist und eine Aufspaltung des Lactons und Ersatz der 3c-OH-Gruppe durch H erfolgt ist. Die Säure wurde dann als 2c,4t-Diphenyl-3t[tert. jodisopropyl]-cyclobutan-1c-carbonsäure bezeichnet. Weitere Untersuchungen über diese Säure wurden nicht angestellt. Bei der Verseifung des Bromlactons bildete sich ein Umwandlungsprodukt der erwarteten Dioxysäure. Gibt man der Dioxysäure die folgende Struktur:

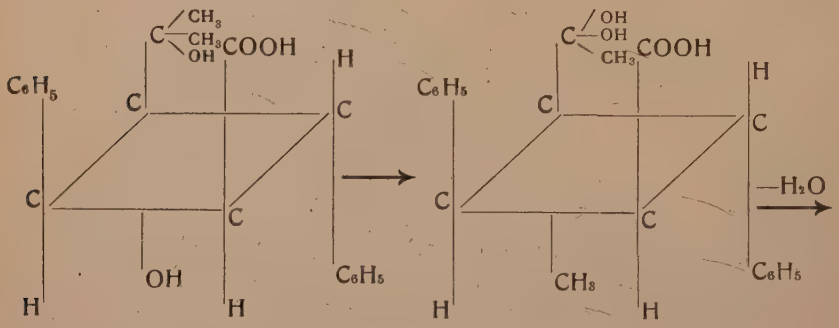


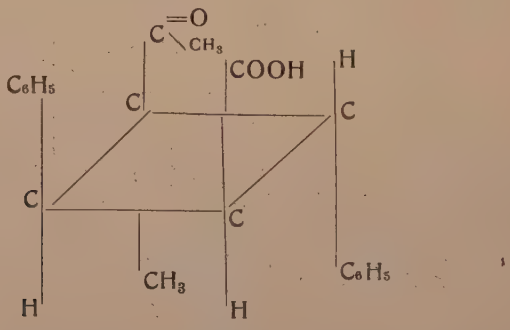
so kann sie als 2c,4t-Diphenyl-3c-[tert. oxyisopropyl]-3t-oxy-cyclobutan-1c-carbonsäure bezeichnet werden. Die [tert. Oxyisopropyl]-Gruppe kann natürlich auch in 3t-Stellung sich befinden, da ja noch

nicht sicher festgestellt ist, ob das Bromlacton ein γ- oder ein δ-Lacton ist. Das gefundene Umwandlungsprodukt ist sodalöslich, gesättigt, schmilzt bei 206—207°, aber sein Analysenbefund deutet auf einen Körper, der $1\,H_2O$ weniger enthielt als die Molekularformel der obigen Dioxysäure. Die Annahme liegt nahe, daß die Dioxysäure eine Pinakolinumwandlung erlitten hat. Sie enthält die Pinakongruppe



die unter dem Einfluß der Salzsäure sich leicht in die Pinakolinverbindung umgewandelt haben kann. Das kann in dreifacher Weise vor sich gegangen sein. 1) Das CH_3 der 3c-[tert. Oxyisopropyl]-Gruppe wandert nach C-Atom 3, das OH am C-Atom 3 nach der 3c-[tert. Oxyisopropyl]-Gruppe, es findet H_2O-Abspaltung statt unter Bildung einer Carbonylverbindung. Strukturell würde der Vorgang wie folgt aussehen:

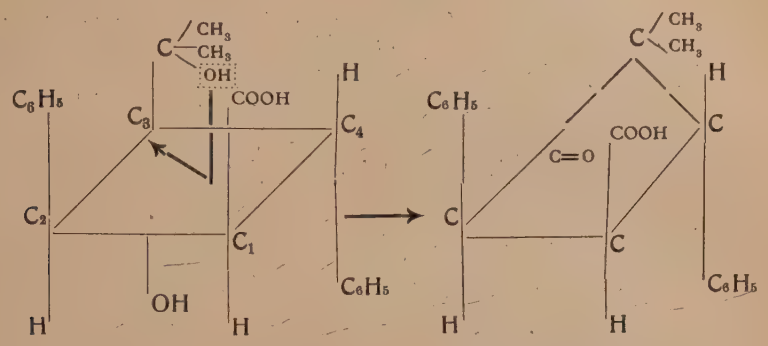




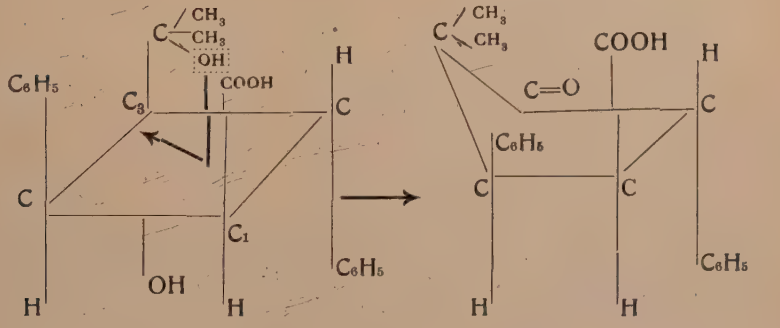
Im zweiten Fall ist Pinakolinbildung unter Ringerweiterung eingetreten. Hier wandert die OH-Gruppe der 3c-[tert. Oxyisopropyl]-

Gruppe nach C-Atom 3. Es tritt Ringerweiterung unter H_2O-Austritt ein. Dabei kann die Bindung zwischen C_3 und C_4 und auch die Bindung zwischen C_2 und C_3 aufgerissen werden:

2)

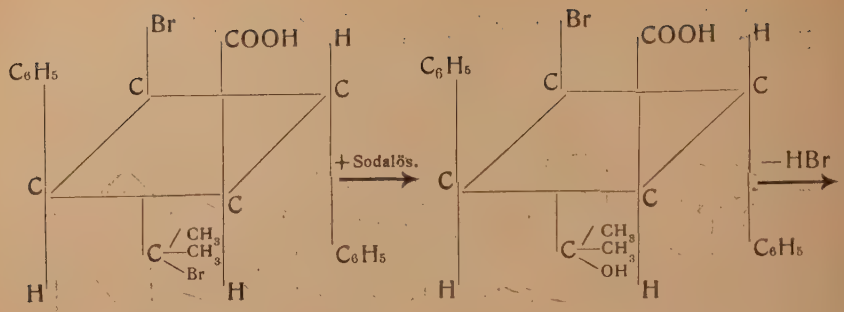


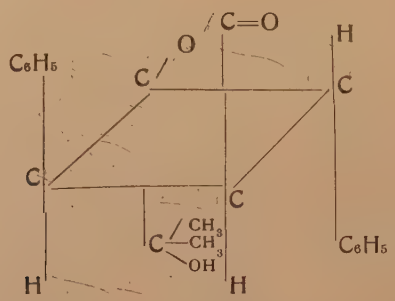
3)



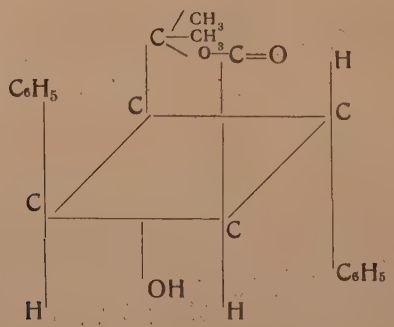
Sind obige Annahmen richtig, müßte es möglich sein, in dem Umwandlungsprodukt der Dioxysäure eine Carbonylgruppe nachzuweisen. Der Körper wurde vorläufig aus Mangel an Material nicht weiter untersucht.

Aus der vom Bromlacton getrennten angesäuerten Sodalösung wurden noch zwei Produkte isoliert, die sich beide als bromfrei erwiesen. Nach Ansäuern der Sodalösung wurde das ausgefallene Gemisch mit etwas Sodalösung aufgekocht. Es fiel dabei ein Körper aus, der als ein Oxylacton angesprochen wurde. Anscheinend war in der ursprünglichen Dibromsäure durch die Behandlung mit Sodalösung ein Bromatom durch OH ersetzt und die nunmehr entstandene Bromoxysäure bildete bei weiterer Einwirkung von Sodalösung unter Abspaltung von HBr ein Oxylacton. Das Produkt schmilzt bei 183—184 °, ist gesättigt und könnte als Lacton der 2c,4t - Diphenyl - 3c - Oxy-3t-[tert. oxyisopropyl]-cyclobutan-1c-carbonsäure bezeichnet werden. Strukturell kann die Entstehung des Oxylactons wie folgt dargestellt werden:





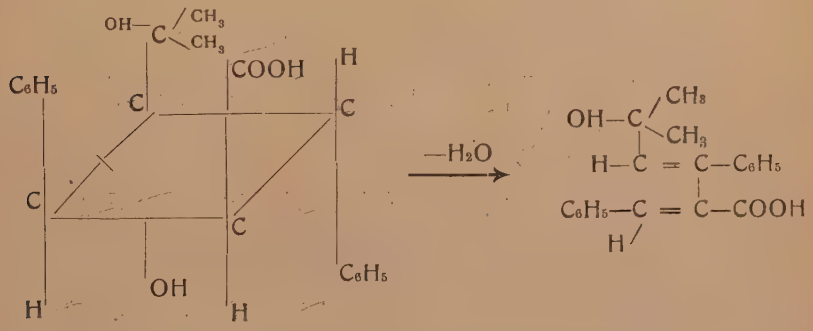
Die vorliegende Struktur des Oxylactons kommt für ein γ-Oxylacton in Frage. Es bleibt natürlich unentschieden, ob die 3[tert. Oxyisopropyl]-Gruppe in 3t- oder in 3c-Stellung sich befindet. Es kann also ein γ- oder auch ein δ-Oxylacton vorliegen. Bei Annahme eines δ-Oxylactons käme folgende Struktur in Frage:



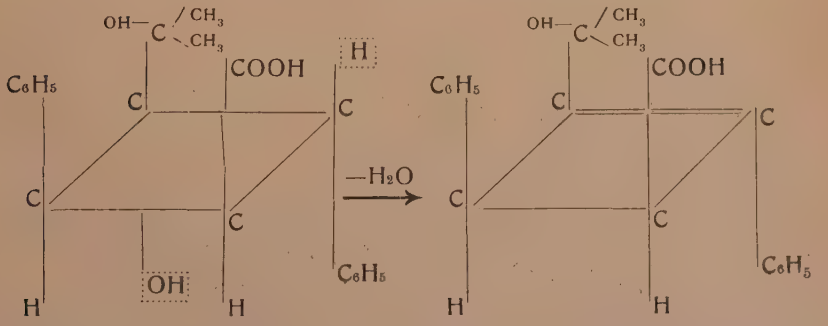
Die Analyse des Oxylactons stimmte mit der berechneten Molekularformel überein. Die Verseifung dieses Oxylactons gab eine gesättigte Säure mit dem Smp. 134—138°. Es wurde also nicht die Säure erhalten, die sich bei der Verseifung des Bromlactons ge-

bildet hatte und den Smp. 205—206° zeigte. Es ist möglich, daß sich aus dem Oxylacton eine Dioxysäure gebildet hatte, die der aus dem Bromlacton intermediär gebildeten Dioxysäure isomer ist, die aber nicht die Fähigkeit besitzt, eine Pinakolinbildung einzugehen, sondern anscheinend zur Wasserabspaltung neigt. Es würde allerdings dann die Frage zu beantworten sein, warum die eine Dioxysäure der Pinakolinumlagerung unterliegt, die andere dagegen nicht. Denn neben dem Oxylacton wurde noch aus der angesäuerten Sodalösung eine gegen Permanganat und Bromlösung ungesättigt reagierende Säure mit dem Smp. 177° gefunden. Die Analyse deutete auf einen Körper, der im Mol ein H_2O weniger enthielt als die Molekularformel der schon oben erwähnten Dioxysäure. Diese ungesättigte Säure hat sich anscheinend aus der Dioxysäure gebildet. Der Wasseraustritt kann auf zweifache Weise vor sich gegangen sein:

1. durch Ringspaltung:



2. unter Bildung eines Cyclobutenderivates:



Es kann die 3t OH-Gruppe natürlich auch mit einem anderen H-Atom des Cyclobutanringes ausgetreten sein. Die Säure konnte nicht weiter untersucht werden.

Beschreibung der Versuche.

1. 2c,4t-Diphenyl-1c,3c-di[tert. oxyisopropyl]-cyclobutan (tetramethyl-γ-truxilldiol). F.P. 127/28°.

Der Diäthylester der γ-Truxillsäure[9]) wurde mit etwas mehr als der vierfachen molekularäquivalenten Menge Methylmagnesiumjodid behandelt (20 g Diäthylester, 32,3 g Jodmethyl, 5,5 g Mg). Nach Darstellung der Grignardschen Verbindung wurde diese zu dem in Aether gelösten Diäthylester gegeben. Das Reaktionsgemisch erwärmte sich und der Aether geriet dabei ins Sieden. Nach 4—5 stündigem nachträglichem Erhitzen des Gemisches auf dem Wasserbad wurde die ätherische Lösung mit H_2O und verdünnter Schwefelsäure zur Zersetzung der basischen Mg-Salze behandelt, abfiltriert und die saure Lösung zweimal mit Aether extrahiert. Die durch Jod gefärbte ätherische Lösung wurde mit schwefliger Säure behandelt und die farblose ätherische Lösung eingedampft. Aus der Lösung fiel zuerst ein Körper mit Smp. 148° (vgl. Nr. 3). Er wurde abfiltriert und das Filtrat eingeengt. Das ausgeschiedene Produkt, dessen Smp. zwischen 90—130° lag, wurde dann mit 15%iger alkoholischer Kalilauge verseift. Aus der mit H_2O verdünnten alkoholischen Lösung schied sich das Tetramethyl-γ-Truxilldiol aus, das aus Petroläther zweimal umkristallisiert den Smp. 127—128° zeigte.

Analyse:

0,2740 g Substanz	0,818 g CO_2; 0,2105 g H_2O
$C_{22}H_{28}O_4$ (324)	Ber.: C = 81,46%; H = 8,61%
	Gef.: C = 81,42%; H = 8,54%

2. 2c,4t-Diphenyl-3c-[tert. oxyisopropyl]-cyclobutan-1c-carbonsäure. (Oxysäure, Smp. 198°.)

Nach Abfiltrieren des Diols wurde die alkalische Lösung eingeengt und angesäuert. Die ausgefallene Oxysäure war durch nebenher entstandene γ- (bzw. etwas α-)Truxillsäure verunreinigt

9) Drory, B. 22, 2260 (1889).

und wurde von letzterer durch Umkristallisieren aus Benzol getrennt. γ-Truxillsäure ist in Benzol so gut wie unlöslich. Die Oxysäure schmilzt im reinen Zustand bei 198°.

Analyse:

0,2183 g Substanz 0,6162 g CO_2; 0,1382 g H_2O
$C_{20}H_{22}O_3$ (310) Ber.: C = 77,41 %; H = 7,054 %
Gef.: C = 77,39 %; H = 7,03 %

Aus der Oxysäure wurde mit Dimethyl- bzw. Diäthylsulfat der Methylester bzw. der Aethylester hergestellt. Ersterer schmilzt, aus Petroläther umkristallisiert, bei 102—103°, letzterer, auch aus Petroläther umkristallisiert, bei 77—78°.

3. Lacton der 2c-4t-Diphenyl-3c-[tert. oxyisopropyl]-cyclobutan-1c-carbonsäure (γ-Lacton). Smp. 148°.

Das aus der ätherischen Lösung des Reaktionsgemisches zuerst ausgefallene Produkt wurde aus Aether umkristallisiert. Es fiel in schönen quadratischen Tafeln aus und schmolz bei 148°.

Analyse:

0,2599 g Substanz 0,7821 g CO_2; 0,1608 g H_2O
$C_{20}H_{20}O_2$ (292) Ber.: C = 82,19 %; H = 6,85 %
Gef.: C = 82,06 %; H = 6,92 %

Bei der Verseifung des Lactons entsteht die Oxysäure mit Smp. 198°. Auf diese Weise konnte völlig reine, von γ-Säure befreite Oxysäure gewonnen werden. Die Ausbeuten an Lacton, Diol und Oxysäure ließen sich variieren. Wenn nach dem Zusammenfügen der Grignardschen Lösung und des in Aether gelösten Diäthylesters der γ-Truxillsäure noch 5—6 Stunden auf dem H_2O-Bad nacherhitzt wurde, konnte eine erhebliche Menge an Diol gewonnen werden (ca. 44 %). Lacton wurde auch gefunden (10—15%), Oxysäure dagegen nur in geringer Ausbeute neben γ- und α-Truxillsäure. Auch etwas späterhin untersuchte ungesättigte Säure hatte sich gebildet. Wurde dagegen das Reaktionsgemisch nur 2—3 Stunden auf dem Wasserbad nacherhitzt, so bildete sich sowohl Lacton (30 % d. Th.) als auch Oxysäure (30 % d. Th.) in größerer Ausbeute, doch blieb neben der Oxysäure eine beträchtliche Menge γ-Truxillsäure unverändert als Ester (auch etwas α-Truxillsäure daneben), die die Reinigung der Oxysäure sehr erschwerte. Es hatte sich also bei zweistündigem Erhitzen auf dem Wasserbad ein Teil des Diäthylesters nicht umgesetzt und war beim Verseifen in γ-Truxillsäure übergegangen. Diol wurde nur in kleiner Ausbeute erhalten. Die Trennung der γ-Säure von der Oxysäure mit Benzol ist umständlich und unzureichend.

4. Lacton der 2c,4t-Diphenyl-3c-[tert. oxyisopropyl]-cyclobutan-1c-carbonsäure. (γ-Lacton.) Smp. 148°.

Die Oxysäure (198°) wurde eine halbe bis eine Stunde im Trockenschrank auf 210—220° erhitzt. Die braune Masse wurde mit Sodalösung behandelt und das Lacton aus Aether umkristallisiert (Smp. 148°).

5. 2c,4t-Diphenyl-3c-isopropylen-cyclobutan-1c-carbonsäure. (Ungesättigte Säure.) Smp. 143—144°.

Da die Trennung der Oxysäure und der daneben gebildeten γ-(bzw. α-)Truxillsäure mit Benzol recht ungenau war, wurde das Gemisch im Trockenschrank eine Stunde auf 210—220° erhitzt. Dadurch sollte das auf diese Weise gebildete Lacton (148°) mittelst Sodalösung von der γ-(bzw. α-)Truxillsäure getrennt und dann auf Oxysäure verarbeitet werden. Die braune Masse wurde mit 10 %iger Sodalösung aufgekocht. Beim Erkalten fiel ein flockiger Niederschlag aus, der sich als ein Natriumsalz herausstellte. Nebenbei war noch Lacton entstanden. Das Gemisch wurde abfiltriert und mit Wasser erwärmt, wobei das ungelöste Lacton zurückblieb. Aus der angesäuerten wässrigen Lösung fiel eine Säure aus, die gegen Permanganat ungesättigt reagierte und die nach dem Umkristallisieren aus Petroläther bei 143—144° schmolz. In der Sodalösung wurde neben Spuren dieser ungesättigten Säure α-Truxillsäure gefunden, die sich bei der hohen Temperatur von 210° aus der γ-Säure gebildet hatte[10]). Es wurde nun zunächst versucht, die ungesättigte Säure in größerer Ausbeute herzustellen.

a) Umwandlung der Oxysäure in Gegenwart von Säuren. Oxysäure wurde mit der $^1/_1$, $^1/_2$, $^1/_4$, $^2/_1$ molekularen Menge γ-Truxillsäure 1—2 Stunden im Trockenschrank auf 210° erhitzt und mit Sodalösung behandelt. Ausbeute an ungesättigter Säure war gering. Nebenbei war Lacton entstanden und in der Sodalösung α-Truxillsäure. Je weniger γ-Truxillsäure angewandt wurde, umso geringer wurde die Ausbeute an ungesättigter Säure. Die besten Ausbeuten an ungesättigter Säure (ca. 20 %) wurden erzielt, wenn die Oxysäure mit der $^1/_1$ oder $^2/_1$ molekularäquivalenten Menge γ-Truxillsäure auf 210° erhitzt wurde. Bei Anwendung von Naphthalinsulfosäure anstelle von γ-Truxillsäure wurde keine ungesättigte Säure gewonnen. Beim Erhitzen des molekularen Gemisches von γ-Truxillsäure und Oxysäure in geschlossenem Rohr auf 210° in Gegenwart von Essigsäure wurde eine 40—50 %ige Ausbeute an ungesättigter Säure gewonnen. Die beste Ausbeute (70 %) an ungesättigter Säure wurde erzielt, wenn Oxy-

10) Liebermann, B. 22, 2244 (1889).

säure allein in 99 %iger Essigsäure gelöst, 7—8 Stunden in geschlossenem Rohr auf 210° erhitzt wurde. Es wurde bei diesem Versuch folgendermaßen verfahren: 5—6 g Oxysäure werden zusammen mit ca. 15—20 ccm 99 %iger Essigsäure im Bombenrohr 7 Stunden auf 210° erhitzt. Die ungesättigte Säure scheidet sich bereits aus der essigsauren Lösung aus. Sie wird abfiltriert und die Mutterlauge noch mehrmals eingeengt, wobei sich die ungesättigte Säure immer wieder in großen derben Kristallen ausscheidet. Schließlich blieb ein öliger Rest zurück, der mit 10 % der Sodalösung aufgekocht wurde. Beim Erkalten schied sich das schwer lösliche Natriumsalz der ungesättigten Säure aus, das abfiltriert und in H_2O gelöst wurde. Nach Ansäuern der wässrigen Lösung fiel die ungesättigte Säure aus, die nach 2—3maligem Umkristallisieren aus Petroläther rein erhalten wurde. (Smp. 142—143°). Aus der angesäuerten Sodalösung wurde ein öliges Produkt erhalten, das nicht weiter untersucht wurde. Die Ausbeute an ungesättigter Säure betrug 70°. Auch Lacton gibt mit Essigsäure im Rohr erhitzt eine beträchtliche Ausbeute an ungesättigter Säure.

b) Erhitzen der Oxysäure für sich ohne Anwesenheit von Säuren. Oxysäure allein im Schrank auf 210° erhitzt gibt neben Lacton nur ganz geringe Ausbeute an ungesättigter Säure. Ebenso gibt das Lacton der Oxysäure nur ganz wenig ungesättigte Säure. Oxysäure in Benzol gelöst und im geschlossenen Rohr auf 210° erhitzt, gibt auch nur geringe Ausbeute an ungesättigter Säure. Die ungesättigte Säure ist in Alkohol, Aether, Benzol leicht, in Petroläther, Ligroin schwerer löslich. Smp. 143—144°.

Analyse der ungesättigten Säure:

I. 0,2316 g Subst. 0,7006 g CO_2; 0,1472 g H_2O
$C_{20}H_{20}O_2$ (292) Gef.: C = 82,47 %; H = 7,06 %
II. 0,1226 g Subst. 0,3680 g CO_2; 0,0753 g H_2O
$C_{20}H_{20}O_2$ (292) Gef.: C = 81,89 %; H = 6,83 %
Ber.: C = 82,19 %; H = 6,85 %

6. Darstellung größerer Mengen Oxysäure aus γ-Truxilläthylestersäure und Methylmagnesiumjodid.

Um die ungesättigte Säure in größeren Mengen erhalten zu können, mußte die Ausbeute an Oxysäure wesentlich gesteigert werden. Es wurde daher der Halbester der γ-Truxillsäure mit CH_3MgJ behandelt. Die γ-Truxilläthylestersäure wurde erhalten, indem reines γ-Säureanhydrid 3—4 Stunden mit absolutem Aethylalkohol unter Zugabe von etwas Soda (0,2 g Soda auf 1 g Anhydrid) gekocht wurde. Nach dem Erkalten wird das Reaktions-

produkt in wenig verdünnte Sodalösung gegossen und von Verunreinigungen abfiltriert. Nach Ansäuern der Sodalösung wird die reine Estersäure (Smp. 172—173 °) erhalten. Auf 1 Molekel der Estersäure wurden ca. 4 Molekel CH_3MgJ angewandt (z. B. 55 g Estersäure, 96,4 g CH_3J, 16,9 g Mg). Nach Darstellung der Grignardschen Lösung wurde diese zu der in reichlich Aether gelösten Estersäure gegeben. Infolge der Reaktionswärme geriet der Aether ins Sieden. Die Lösung wurde nach 8 Stunden auf dem H_2O-Bad nacherhitzt und das Reaktionsgemisch wie bei Versuch 1 behandelt. Beim Einengen der ätherischen Lösung schied sich die Oxysäure in erheblichen Mengen aus. Sie wurde abfiltriert und das Filtrat eingeengt. Dabei fiel noch 2—3 mal die Oxysäure aus, allerdings durch beigemengtes Diol etwas verunreinigt (Smp. 150—170 °). Sie wurde daher 1—2 mal mit kalter verdünnter Sodalösung behandelt, wobei ein kleiner Rückstand an Diol verblieb. Die angesäuerte Sodalösung ließ reine Oxysäure (Smp. 194—196 °) ausfallen. Das schon reichlich eingeengte Filtrat schied bei weiterem Eindunsten ein öliges Produkt aus, das mit 15 %iger alkoholischer Kalilauge behandelt wurde. Beim Verdünnen der alkoholisch-alkalischen Lösung mit H_2O fiel ca. 5 g Diol aus (Smp. 127—128 °), die angesäuerte Sodalösung ließ ein Gemisch von Oxysäure, γ- und α-Truxillsäure und auch etwas ungesättigter Säure ausfallen. Dieses Gemisch wurde nicht weiter getrennt. Die Ausbeute an reiner Oxysäure betrug 65—70 %.

7. Bromierung der ungesättigten Säure, Darstellung des Lactons der 2c,4t-Diphenyl-3c-oxy-3t-[tert. bromisopropyl]-cyclobutan-1c-carbonsäure? Smp. 157—158 °.

Die ungesättigte Säure wurde mit der auf eine Doppelbindung berechneten Menge Brom (2 Atome Brom) bei Zimmertemperatur in Chloroformlösung bromiert. Ein geringer Ueberschuß an Brom wurde angewandt (z. B. 5 g ungesättigter Säure und 2,8 g Brom statt 2,739 g Brom). Während des Bromierens wurde HBr entwickelt. Die Chloroformlösung wurde im Vakuumexsikkator eingeengt und hinterließ ein gelbliches Oel, das mit Ligroin übergossen, fest wurde. Das feste Produkt wurde nun abgenutscht, mit Ligroin nachgewaschen und mit stark verdünnter kalter Sodalösung kurze Zeit durchgeschüttelt. Die abgenutschte ungelöst gebliebene Substanz wurde nochmals kurze Zeit mit verdünnter Sodalösung ausgeschüttelt und abfiltriert. Dieses in Sodalösung unlösliche Produkt zeigte nach dem Umkristallisieren aus Aether oder Petroläther einen Smp. von 157—158 °, war gesättigt und reagierte bromhaltig. Das Bromlacton ist in heißem Petroläther und Ligroin löslich, in Aether und Eisessig schon in der Kälte löslich.

Analyse:

0,2560 g Substanz 0,6029 g CO_2; 0,1198 g H_2O
$C_{20}H_{19}O_2Br$ (371) Ber.: C = 64,6 %; H = 5,12 %
Gef.: C = 64,22 %; H = 5,19 %

Brombestimmung nach Carius:

0,1204 g Substanz, 0,0605 g AgBr
$C_{20}H_{19}O_2Br$ (371) Ber.: 21,56 % Br
Gef.: 21,40 % Br.

8. Reduktion des Bromlactons (Lacton der 2c,4t-Diphenyl-3c-oxy-3t-[tert. bromisopropyl]-cyclobutan-1c-carbonsäure?).

a) Methode von Busch und Stöve[11]: 0,2 g Bromlacton wurden unter Zusatz von 0,5 g Palladiumcalciumkarbonat als Katalysator und 10 Tropfen Hydrazinhydrat ohne Anwendung von alkoholischem Kali 3—4 Stunden in alkoholischer Lösung mit Wasserstoff behandelt. Es wurde unverändert das Bromlacton zurückgewonnen.

b) Auch die Reduktion in der Schüttelente mit Palladiumcalciumkarbonat als Katalysator mißlang. Trotz 1½tägigem Einwirken von H auf das in Alkohol gelöste Bromlacton wurde nur unverändertes Bromlacton wiedererhalten.

c) Mit Zinkstaub und Essigsäure oder Essigsäureanhydrid. 0,2 g Bromlacton wurden mit ca. 0,2 g Zinkstaub und etwas Eisessig 4 Stunden erhitzt. Aus der mit Wasser verdünnten essigsauren Lösung schied sich ein Produkt aus, das nach Behandeln mit 10 %iger Sodalösung das Natriumsalz der ungesättigten Säure neben unverändertem Bromlacton gab. Auch mit Zinkstaub und Essigsäureanhydrid, unter Zufügen einiger Tropfen Platinchloridlösung als Katalysator, wurde bei Variieren der Reaktionsdauer (½, 1, 2 Stunden) immer nur ungesättigte Säure neben Bromlacton gefunden. Das Bromlacton allein mit Eisessig 4 Stunden erhitzt gab unverändertes Bromlacton.

d) Mit Aluminiumamalgam. 0,15 g Bromlacton wurden mit 0,5 g aktivierten Aluminiumspänen in wässrig-ätherischer Lösung in der Kälte behandelt. Nach 1—2 Stunden fand sich unverändertes Bromlacton vor. Nach 24 Stunden wurde vom Aluminiumhydroxyd-Schlamm abfiltriert, dieser mit HCl versetzt und das ungelöst gebliebene Produkt als ungesättigte Säure identifiziert. Die ätherische Lösung wurde nochmals mit 0,5 g frischem Aluminiumamalgam behandelt und 2 Tage stehen gelassen. Die ätherische Lösung wurde daraufhin eingeengt und der Rückstand mit 10 %iger Soda-

11) Busch u. Stöve, B. 49, 1063 (1916), Houben-Weyl II, 360.

lösung behandelt. Es wurde wiederum das Natriumsalz der ungesättigten Säure neben unverändertem Bromlacton gefunden. Aus dem Aluminiumhydroxydschlamm wurde ungesättigte Säure isoliert.

e) Mit HJ und rotem Phosphor[12]): 1,5 g Bromlacton wurden mit 10 ccm HJ-Säure (1,5) und 0,8 g rotem Phosphor ½ Stunde am Rückflußkühler gekocht, mit Wasser verdünnt, vom roten Phosphor getrennt und die Lösung dreimal mit Aether extrahiert. Der unveränderte rote Phosphor wurde auch noch zweimal mit Aether ausgekocht und die gefärbte ätherische Lösung zur Entfernung des Jods mit schwefliger Säure ausgeschüttelt. Nach dem Einengen der ätherischen Lösung blieb ein Oel zurück, das mit verdünnter Sodalösung aufgekocht wurde. Nach dem Erkalten wurde die Sodalösung (s. unter Nr. 9), in der sich ein öliges Produkt abgesetzt hatte, viermal mit Aether ausgeschüttelt, wobei das ölige Produkt fest wurde. Zwischen der Aether- und der Sodalösungsschicht setzte sich ein Natriumsalz ab. Aus der ätherischen Lösung fiel beim Einengen ein Körper in schön kristalliner Form aus, der nach dem Abfiltrieren und Umkristallisieren aus Aether den Smp. 161—162° hatte. Der Körper war bromfrei. Mischprobe mit dem früher gewonnenen δ-Lacton (Smp. 148°) gab eine Depression von 20°. Beim Verseifen dieses Lactons wurde nach Ansäuern der alkalischen Lösung keine Säure, sondern das Lacton zurückgewonnen.

Analyse:[13])

I. 9,181 mg Subst., 27,092 mg CO_2; 5,983 mg H_2O
Gef.: C = 80,50 %; H = 7,29 %

II. 8,195 mg Subst., 24,024 mg CO_2; 5,51 mg H_2O
Gef.: C = 79,97 %; H = 7,52 %

Bei Annahme eines γ-Lactons (eines Lactons der 2c,4t-Diphenyl-3c-oxy-3t-[tert. isopropyl]-cyclobutan-1c-carbonsäure) sind bei einer Molekularformel von $C_{20}H_{20}O_2$ (292) berechnet worden: C = 82,19 %; H = 6,85 %. Leider war keine Substanz mehr vorhanden, um noch eine dritte Analyse machen zu können. Es scheint also, als ob die Säure H-reicher sei, als für das normale Reduktionsprodukt berechnet worden ist. Neben dem Lacton war noch ein öliges Produkt entstanden. Dieses wurde mit 10 %iger alkoholischer Kalilauge verseift, mit H_2O verdünnt und die trübe alkalische Lösung 4 mal mit Aether extrahiert. Aus der ätherischen Lösung wurden nur Spuren eines Oeles gewonnen. Die alkalische Lösung wurde eingeengt und angesäuert, die saure Lösung zweimal mit Aether ausgeschüttelt. Aus der ätherischen Lösung wurde nochmals etwas

12) Leuchs, B. 42, 1238 (1909).
13) Analyse von Dr. Schenck.

Lacton (Smp. 161—162°) isoliert. Die ölige Mutterlauge wurde nicht weiter untersucht. Das Lacton hatte sich also beim Ansäuern der alkoholischen-alkalischen Lösung wieder zurückgebildet.

9. Untersuchung der bei der Dehalogenierung des Bromlactons mit HJ und rotem Phosphor entstandenen halogenhaltigen Säure. Smp. 210—211°.

Das bei der Trennung des ursprünglichen Reaktionsgemisches mit Sodalösung entstandene Natriumsalz wurde abfiltriert, in H_2O gelöst und angesäuert. Die ausgefallene Säure war gesättigt, halogenhaltig und schmolz nach zweimaligem Umkristallisieren aus Ligroin bei 210—211°. Aus der Sodalösung fiel beim Ansäuern ein Körper, der nochmals mit 10 %iger Sodalösung behandelt wurde. Es bildete sich dabei wieder ein Natriumsalz, das auch die oben genannte Säure vom Smp. 210—211° gab. In der Sodalösung war eine geringe Menge eines niedrig schmelzenden Körpers, der nicht untersucht wurde.

Analyse:[14])

I. 4,719 mg Substanz, 10,157 mg CO_2; 2,173 mg H_2O
Gef.: C = 58,72 %; H = 5,15 %

II. 5,611 mg Substanz, 11,864 mg CO_2; 2,589 mg H_2O
Gef.: C = 57,68 %; H = 5,16 %

Bei Annahme einer 2c,4t-Diphenyl-3t-[tert. jodisopropyl]-cyclobutan-1c-carbonsäure? (Jodsäure) berechnet sich die Molekularformel auf $C_{20}H_{21}O_2J$ (420) und sind folgende C- und H-Werte berechnet:

Ber.: C = 57,20 %; H = 5 %.

10. Verseifung des Bromlactons zu einem Körper mit dem Smp. 205—206° (Umwandlungsprodukt der Dioxysäure).

Beim Verseifen des Bromlactons (Smp. 157—158°) mit 10 %iger alkoholischer Kalilauge und Ansäuern fiel ein Produkt aus, das aus Benzol umkristallisiert den Smp. 205—205° zeigte. Der Körper ist gesättigt, halogenfrei, sodalöslich und bildet ein schwer lösliches Natriumsalz. In Petroläther und Ligroin ist er unlöslich, in Benzol und Aether löslich.

Analyse:[14])

6,718 mg Substanz, 19,776 mg CO_2; 4,106 mg H_2O
Gef.: C = 77,85 %; H = 6,63 %.

---

14) Analyse von Dr. Schenck.

Wird angenommen, daß die Säure ein H_2O weniger enthält als die Molekularformel der Dioxysäure (der 2c,4t-Diphenyl-3c-[tert. oxyisopropyl]-3t-oxycyclobutan-1c-carbonsäure), so berechnet sich für die H_2O-ärmere Formel $C_{20}H_{20}O_3$ (308).

Ber.: C = 77,92 %; H = 6,5 %.

11. Untersuchung der sodalöslichen Bromierungsprodukte.

a) Lacton der 2c,4t-Diphenyl-3c-oxy-3t-[tert. oxyisopropyl]-cyclobutan-1c-carbonsäure? Smp. 183—184°.

Die nach Entfernung des sodaunlöslichen Bromlactons erhaltene Sodalösung trübte sich zusehends. Sie wurde angesäuert, wobei ein Körper ausfiel, der den unscharfen Schmelzpunkt 140—150° hatte. Dieser wurde mit 10 %iger Sodalösung kurz aufgekocht, wobei sich eine größere Menge an Oxylacton ausschied, das halogenfrei war, gesättigten Charakter zeigte und nach dem Umkristallisieren aus Aether den Smp. 183—184° hatte. Aus dem Filtrat des ursprünglich mit Ligroin behandelten Bromierungsproduktes fiel ein weiterer Teil aus, der, wie schon früher erwähnt, zweimal mit verdünnter Sodalösung behandelt wurde, um das Bromlacton zu isolieren. Die vom Bromlacton getrennte Sodalösung trübte sich wieder, wurde angesäuert und nochmals mit 10 %iger Sodalösung behandelt. Das dabei ausgefallene Natriumsalz der unverändert gebliebenen ungesättigten Säure (143—144°, s. Nr. 5) wurde abfiltriert, die Sodalösung kurz aufgekocht, wobei eine Trübung der Lösung eintrat. Die trübe Lösung wurde viermal mit Aether extrahiert. Aus der ätherischen Lösung wurde noch etwas Oxylacton gewonnen (Smp. 183—184°). Aus dem zum zweiten Mal aus der Ligroinlösung ausgefallenen Produkt wurde also nur wenig Oxylacton gewonnen, hauptsächlich hatte sich eine neue ungesättigte Säure (Smp. 176°) gebildet.

Analyse des Oxylactons:

I. 0,2182 g Substanz, 0,62 g CO_2; 0,1289 g H_2O
$C_{20}H_{20}O_3$ (308) Gef.: C = 77,50 %; H = 6,56 %

II. 0,22 g Substanz, 0,6257 g CO_2; 0,1316 g H_2O
$C_{20}H_{20}O_3$ (308) Gef.: C = 77,55 %; H = 6,65 %
Ber.: C = 77,92 %; H = 6,5 %.

Bei der Verseifung dieses Oxylactons mit 10 %iger alkoholischer KOH wurde nach Ansäuern der alkalischen Lösung ein Körper gefunden, der nach dreimaligem Umkristallisieren aus Ligroin bei 134—139° schmolz. Er ist gesättigt, sodalöslich und halogenfrei und stellt wohl eine Dioxysäure dar. Der Körper wurde nicht analysiert.

b) Ungesättigte Säure mit dem Smp. 176—177°.

Nach Abfiltrieren des Oxylactons (bzw. nach Entfernung der ätherischen Lösung) wurden die Sodalösungen angesäuert. Es fiel ein Körper im halbfesten Zustande aus, der nach dem Trocknen auf dem Tonteller den Smp. 60—70° zeigte. Das saure Filtrat wurde noch zweimal ausgeäthert und aus der ätherischen Lösung etwas ungesättigte Säure (Smp. rein 176°) gewonnen. Das Produkt wurde zweimal aus Benzol und einmal aus Aether umkristallisiert und schmolz bei 176—177°. Der Körper ist halogenfrei, sodalöslich, gegen Permanganat und Bromlösung ungesättigt, in Benzol und Aether schwer, in Ligroin- und Petroläther unlöslich.

Analyse:[15])

I. 5,070 mg Substanz, 14,40 mg CO_2; 3,048 mg H_2O
Gef.: C = 77,48 %; H = 6,73 %

II. 10,299 mg Substanz, 29,366 mg CO_2; 6,046 mg H_2O
Gef.: C = 77,79 %; H = 6,57 %.

In der Annahme, daß die ungesättigte Säure ein H_2O weniger in der Molekel enthält als die Dioxysäure (2c,4t-Diphenyl-3c-[tert. oxyisopropyl]-3t-oxy-cyclobutan-1c-carbonsäure), wurden bei einer Molekularformel von $C_{20}H_{20}O_3$ (308) folgende C- und H-Werte berechnet:

Ber.: C = 77,92 %; H = 6,5 %.

15) Analyse von Dr. Schenck.

Herrn Professor Dr. R. Stoermer spreche ich für die vielen Anregungen, die ich durch ihn erhalten habe, und für das stete Interesse, das er meiner Arbeit entgegenbrachte, meinen ganz ergebensten Dank aus.

Die Mikroanalysen wurden von Herrn Dr. Schenck, zweitem Assistenten am hiesigen Institute, ausgeführt, wofür ich ihm noch meinen besonderen Dank ausspreche.

Lebenslauf.

Am 27. März 1902 wurde ich, Johannes Albert, als Sohn des Chemikers Dr. Max Albert und seiner Frau Luise geb. Fratzscher in Offenbach a. M. geboren. Ich besitze die württembergische Staatsangehörigkeit und bin evangelischer Konfession. Nach dreijährigem Besuch einer Vorschule trat ich Ostern 1911 in das Gymnasium zu Offenbach am Main ein und legte dort Ostern 1920 mein Abiturientenexamen ab. Ab 1. April 1920 war ich bis zum 1. April 1921 in einem größeren Drogengeschäft in Frankfurt a. M. als Volontär tätig, ab S.S. 1921 bis W.S. 1921/22 besuchte ich zum Studium der Chemie die Universität Freiburg i. Br. und siedelte dann zur Universität München über, wo ich vom S.S. 1922 bis inkl. S.S. 1923 studierte, worauf ich die Universität Würzburg besuchte, wo ich mein erstes Verbandsexamen bestand. Ab W.S. 1925/26 setzte ich mein Studium an der Rostocker Universität fort und bestand im S.S. 1926 mein zweites Verbandsexamen, daran anschließend begann ich mit den vorstehend ausgeführten Arbeiten.